

Atty. Dkt No.
33082M119

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Hitoshi KATO et al.

Serial No.: New

Group Art Unit: To Be Assigned

Filed: February 6, 2002

Examiner: To Be Assigned

For : SILICON NITRIDE FILM FORMING METHOD, SILICON NITRIDE FILM
FORMING SYSTEM AND SILICON NITRIDE FILM FORMING SYSTEM
PRECLEANING METHOD

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of Japanese application No. 2001-030344 filed in Japan on February 7, 2001, relating to the above-identified United States patent application.

In support of Applicants' claim for priority, a certified copy of said Japanese application is attached hereto.

Respectfully submitted,
SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP

By: 

Michael A. Makuch, Reg. No. 32,263
1850 M Street, N.W., Suite 800
Washington, D.C. 20036
Telephone: (202) 263-4300
Facsimile: (202) 263-4329

February 6, 2002

10997 U.S. PRO
10/066627
02/06/02

#2
7-12-02
T. Flower

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc997 U.S. PTO
10/066627
02/06/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 2月 7日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-030344

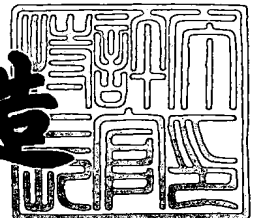
出 願 人
Applicant(s):

東京エレクトロン株式会社

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091741

【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP001115

【提出日】 平成13年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/318

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 加藤 寿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 福島 講平

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 遠藤 篤史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 西田 辰夫

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095407

【弁理士】

【氏名又は名称】 木村 満

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038380

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718281

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン窒化膜の形成方法、形成装置及びこの形成装置の洗浄方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の温度に設定可能な第 1 加熱部を有し、被処理体を収容する反応室と、
前記反応室内にヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給するガス供給手段と、

前記反応室に接続され、所定の温度に設定可能な第 2 加熱部を有する排気管と

前記反応室内のガスを前記排気管から排気して、前記反応室を所定の圧力に設定可能な排気手段と、

前記排気手段を制御して前記反応室内を所定の圧力に設定させるとともに、前記ガス供給手段を制御して前記反応室内にヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給させる制御手段とを備え、

前記制御手段は、さらに前記第 1 加熱部を制御して前記反応室内を前記ヘキサクロロジシランが熱分解可能な温度に設定するとともに、前記第 2 加熱部を制御して前記排気管を前記ヘキサクロロジシランの重合体が気化可能な温度に加熱する、ことを特徴とするシリコン窒化膜の形成装置。

【請求項 2】

前記制御手段は、前記第 2 加熱部により前記排気管を少なくとも 190℃に加熱する、ことを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン窒化膜の形成装置。

【請求項 3】

反応室に被処理体を収容し、前記反応室に接続された排気管から前記反応室内のガスを排気させるとともに、前記反応室にヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給して被処理体にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成方法であって、

前記反応室を前記ヘキサクロロジシランが熱分解可能な温度に加熱するとともに、前記排気管を前記ヘキサクロロジシランの重合体が気化可能な温度に加熱す

る、ことを特徴とするシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項 4】

前記排気管を少なくとも 190℃ に加熱する、ことを特徴とする請求項 3 に記載のシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項 5】

ヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給して被処理体にシリコン窒化膜を形成する反応室と、該反応室に接続された排気管とを備えるシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法であって、

前記反応室を介して前記排気管にアンモニアを供給し、前記排気管内を洗浄する洗浄処理を行う、ことを特徴とするシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法。

【請求項 6】

前記洗浄処理は、前記反応室を 500℃ ～ 900℃ に設定して行う、ことを特徴とする請求項 5 に記載のシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法。

【請求項 7】

前記洗浄処理は、前記排気管を少なくとも 100℃ に加熱して行う、ことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法。

【請求項 8】

前記洗浄処理は、前記排気管内の圧力を 13.3 Pa ～ 15960 Pa に設定して行う、ことを特徴とする請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法。

【請求項 9】

前記洗浄処理においては、前記反応室を介して前記排気管にアンモニアを供給して前記排気管を洗浄する前に、前記反応室を介して前記排気管に不活性ガスを供給する、ことを特徴とする請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法。

【請求項 10】

前記洗浄処理においては、前記反応室を介して前記排気管にアンモニアを供給して前記排気管を洗浄した後に、前記反応室を介して前記排気管に不活性ガスを供給する、ことを特徴とする請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のシリコン窒

化膜形成装置の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン窒化膜の形成方法、形成装置及びこの形成装置の洗浄方法に関し、詳しくは、被処理体にヘキサクロロジシランとアンモニアとを供給して、被処理体にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成方法、形成装置、及びこのシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの製造工程においては、被処理体、例えば半導体ウエハに、シリコン窒化膜の薄膜を形成することが行われている。シリコン窒化膜は、絶縁性、耐蝕性に優れ、絶縁膜、不純物拡散やイオン注入のマスク材等として広く用いられており、例えば、化学的気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）等の処理によって半導体ウエハに形成されている。CVDの処理では、例えば、図6に示すような熱処理装置51が用いられ、以下のようにして、半導体ウエハにシリコン窒化膜が形成される。

【0003】

まず、内管52a及び外管52bからなる二重管構造の反応管52をヒータ53により所定の温度、例えば、550℃～650℃に加熱する。次に、複数枚の半導体ウエハ54を収容するウエハポート55を反応管52（内管52a）内にロードする。続いて、排気ポート56から反応管52内のガスを排出し、反応管52内を所定の圧力、例えば、13.3Pa～266Pa（0.1Torr～2Torr）に減圧する。反応管52内が所定の圧力に減圧されると、ガス導入管57から内管52a内にヘキサクロロジシラン（ Si_2Cl_6 ）及びアンモニア（ NH_3 ）を供給し、半導体ウエハ54の表面にシリコン窒化膜を形成する。

【0004】

また、熱処理によって発生する反応生成物を有する排ガスは、排気ポート56、排気管58を介して真空ポンプ59により吸引され、熱処理装置51の外部に

排出される。排気管 58 にはトラップ 60 が介設されており、排ガス中に含まれる反応生成物を取り除くように構成されている。

【0005】

しかし、すべての排ガスを熱処理装置 51 の外部に排出することは困難であり、排気ポート 56、排気管 58 等に反応生成物が付着することは避けられない。このような反応生成物が付着した状態でシリコン窒化膜の形成処理を行うと、やがて、反応生成物が剥離してパーティクルを発生させる。このパーティクルが浮遊して半導体ウエハ 54 に付着すると、製造される半導体装置の歩留りを低下させてしまう。また、トラップ 60 内には排ガスから取り除かれた反応生成物が堆積される。

【0006】

このため、熱処理装置 51 から排気管 58、トラップ 60 等の部品を取り外し、例えば、フッ化水素 (HF) 酸溶液を用いて洗浄するメンテナンス作業を定期的に行うことにより、排気管 58 等から反応生成物を除去することが行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、原料ガスであるヘキサクロロジシランを加熱すると、熱分解されると同時に高分子化（重合）されて、ヘキサクロロジシランの重合体である塩化シランポリマーが生成される。このため、排気管 58 に排気される反応生成物には、塩化シランポリマーが含まれる。この塩化シランポリマーは加水分解しやすく、加水分解により、塩酸と反応熱を放出して加水分解物を生成する。従って、メンテナンス作業において、排気管 58 に塩化シランポリマーが付着した状態で排気管 58 を取り外すと、塩化シランポリマーが大気に触れて加水分解し、塩酸ガスが発生してしまうという問題があった。

【0008】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、排気系にヘキサクロロジシランの重合体を付着させずに、被処理体にシリコン窒化膜を形成することができるシリコン窒化膜の形成方法及び形成装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、排気系に付着したヘキサクロロジシランの重合体を除去するシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、この発明の第1の観点にかかるシリコン窒化膜の形成装置は、所定の温度に設定可能な第1加熱部を有し、被処理体を収容する反応室と、前記反応室内にヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給するガス供給手段と、前記反応室に接続され、所定の温度に設定可能な第2加熱部を有する排気管と、前記反応室内のガスを前記排気管から排気して、前記反応室を所定の圧力に設定可能な排気手段と、前記排気手段を制御して前記反応室内を所定の圧力に設定させるとともに、前記ガス供給手段を制御して前記反応室内にヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給させる制御手段とを備え、前記制御手段は、さらに前記第1加熱部を制御して前記反応室内を前記ヘキサクロロジシランが熱分解可能な温度に設定するとともに、前記第2加熱部を制御して前記排気管を前記ヘキサクロロジシランの重合体が気化可能な温度に加熱する、ことを特徴とする。

【0010】

この構成によれば、ガス供給手段により反応室内に供給されたヘキサクロロジシラン及びアンモニアが第1加熱部からの加熱により熱分解されて、被処理体にシリコン窒化膜が形成される。また、ヘキサクロロジシランが熱分解されると同時にヘキサクロロジシランの重合体である塩化シランポリマーが生成され、塩化シランポリマーが排気管に排気される。排気管に排気された塩化シランポリマーは、排気管内で昇華されず、排気管に塩化シランポリマーが付着しなくなる。

【0011】

前記制御手段は、前記第2加熱部により前記排気管を少なくとも190℃に加熱することが好ましい。排気管を少なくとも190℃に加熱することにより、排気管に排出されたヘキサクロロジシランの重合体が昇華されず、排気管内に付着しなくなる。

【0012】

この発明の第2の観点にかかるシリコン窒化膜の形成方法は、反応室に被処理体を収容し、前記反応室に接続された排気管から前記反応室内のガスを排気させるとともに、前記反応室にヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給して被処理体にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成方法であって、前記反応室を前記ヘキサクロロジシランが熱分解可能な温度に加熱するとともに、前記排気管を前記ヘキサクロロジシランの重合体が気化可能な温度に加熱する、ことを特徴とする。

【0013】

この構成によれば、反応室内に供給されたヘキサクロロジシラン及びアンモニアが熱分解されて、被処理体にシリコン窒化膜が形成される。また、ヘキサクロロジシランが熱分解されると同時にヘキサクロロジシランの重合体である塩化シランポリマーが生成され、塩化シランポリマーが排気管に排気される。排気管に排気された塩化シランポリマーは、排気管内で昇華されず、排気管に塩化シランポリマーが付着しなくなる。

【0014】

前記排気管を少なくとも190℃に加熱することが好ましい。排気管を少なくとも190℃に加熱することにより、排気管に排出されたヘキサクロロジシランの重合体が昇華されず、排気管内に付着しなくなる。

【0015】

この発明の第3の観点にかかるシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法は、ヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給して被処理体にシリコン窒化膜を形成する反応室と、該反応室に接続された排気管とを備えるシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室を介して前記排気管にアンモニアを供給し、前記排気管内を洗浄する洗浄処理を行う、ことを特徴とする。

【0016】

この構成によれば、反応室を介して前記排気管にアンモニアが供給される。供給されたアンモニアと、排気管等に付着したヘキサクロロジシランの重合体（塩化シランポリマー）とが反応して塩化アンモニウムを生成する。そして、生成された塩化アンモニウムが排気管から排気されて、排気管内からヘキサクロロジシ

ランの重合体が除去される。

【0017】

前記洗浄処理は、例えば、前記反応室を500℃～900℃に設定して行うことが好ましい。また、前記洗浄処理は、前記排気管を少なくとも100℃に加熱して行うことが好ましい。さらに、前記洗浄処理は、前記排気管内の圧力を13 . 3 Pa～15960 Paに設定して行うことが好ましい。

【0018】

前記洗浄処理においては、前記反応室を介して前記排気管にアンモニアを供給して前記排気管を洗浄する前に、前記反応室を介して前記排気管に不活性ガスを供給することが好ましい。また、前記洗浄処理においては、前記反応室を介して前記排気管にアンモニアを供給して前記排気管を洗浄した後に、前記反応室を介して前記排気管に不活性ガスを供給することが好ましい。この場合、洗浄処理により供給されたアンモニアを完全に除去することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態にかかるシリコン窒化膜の形成方法、形成装置及びこの形成装置の洗浄方法について説明する。

【0020】

(第1の実施の形態)

第1の実施の形態では、シリコン窒化膜の形成方法、形成装置を、図1に示すバッチ式縦型熱処理装置を用いて、半導体ウエハ（被処理体）上にシリコン窒化膜を形成する場合を例に説明する。

【0021】

図1に示すように、熱処理装置1は、長手方向が垂直方向に向けられた略円筒状の反応管2を備えている。反応管2は、内部に成膜領域を構成する内管3と、内管3を覆うと共に内管3と一定の間隔を有するように形成された有天井の外管4とから構成された二重管構造を有する。内管3及び外管4は、耐熱材料、例えば石英により形成されている。

【0022】

外管 4 の下方には、筒状に形成されたステンレス鋼（S U S）からなるマニホールド 5 が配置されている。マニホールド 5 は、外管 4 の下端と気密に接続されている。また、内管 3 は、マニホールド 5 の内壁から突出すると共に、マニホールド 5 と一体に形成された支持リング 6 に支持されている。

【 0 0 2 3 】

マニホールド 5 の下方には蓋体 7 が配置され、ボートエレベータ 8 により蓋体 7 は上下動可能に構成されている。そして、ボートエレベータ 8 により蓋体 7 が上昇すると、マニホールド 5 の下方側が閉鎖される。

【 0 0 2 4 】

蓋体 7 には、例えば石英からなるウエハボート 9 が載置されている。ウエハボート 9 には、被処理体、例えば半導体ウエハ 1 0 が垂直方向に所定の間隔をおいて複数枚収容されている。

【 0 0 2 5 】

反応管 2 の周囲には、反応管 2 を取り囲むように断熱体 1 1 が設けられ、その内壁面には、例えば抵抗発熱体からなる昇温用ヒータ 1 2 が設けられている。

【 0 0 2 6 】

マニホールド 5 の側面には、複数の処理ガス導入管 1 3 が挿通されている。なお、図 1 では処理ガス導入管 1 3 を一つだけ描いている。処理ガス導入管 1 3 は内管 3 内を臨むように配設されている。例えば、図 1 に示すように、支持リング 6 より下方（内管 3 の下方）のマニホールド 5 の側面から処理ガス導入管 1 3 が挿通され、処理ガス導入管 1 3 の先端が内管 3 （上方）に向けて曲折りされている。そして、処理ガスとしてのヘキサクロロジシラン（ Si_2Cl_6 ）及びアンモニア（ NH_3 ）を内管 3 内に導入する。

【 0 0 2 7 】

マニホールド 5 の側面には排出口 1 4 が設けられている。排出口 1 4 は支持リング 6 より上方に設けられており、反応管 2 内の内管 3 と外管 4 との間に形成された空間に連通する。そして、ヘキサクロロジシラン及びアンモニアが処理ガス導入管 1 3 から内管 3 内に供給されて成膜処理が行われ、成膜処理によって発生した反応生成物等が内管 3 と外管 4 との間を通過して排出口 1 4 に排出される。ま

た、マニホールド 5 側面の排出口 1 4 の下方には、パージガスとしての窒素ガスを供給するパージガス供給管 1 5 が挿通されている。

【 0 0 2 8 】

排出口 1 4 には排気管 1 6 が気密に接続されている。排気管 1 6 は複数のパイプ 1 6 a から構成され、各パイプ 1 6 a は接続部 1 6 b により接続されている。そして、排気管 1 6 の分解洗浄では、接続部 1 6 b を取り外して排気管 1 6 を分解し、パイプ 1 6 a 及び接続部 1 6 b の洗浄が行われる。

【 0 0 2 9 】

排気管 1 6 には、その上流側から、バルブ 1 7 と、トラップ 1 8 と、真空ポンプ 1 9 とが介設されている。バルブ 1 7 は、排気管 1 6 の開度を調整して、反応管 2 内及び排気管 1 6 内の圧力を所定の圧力に制御する。トラップ 1 8 は、例えば、水トラップ等から構成され、反応生成物等を排ガスから除去する。真空ポンプ 1 9 は、排気管 1 6 を介して反応管 2 内のガスを排気するとともに反応管 2 内及び排気管 1 6 内の圧力を調整する。また、排気管 1 6 には排気管用ヒータ 2 0 が設けられており、排気管 1 6 の温度が所定の温度に調節される。

【 0 0 3 0 】

ボートエレベータ 8、昇温用ヒータ 1 2、処理ガス導入管 1 3、パージガス供給管 1 5、バルブ 1 7、真空ポンプ 1 9、排気管用ヒータ 2 0 には、制御部 2 1 が接続されている。制御部 2 1 は、マイクロプロセッサ、プロセスコントローラ等から構成され、熱処理装置 1 の各部の温度、圧力等を測定し、測定データに基づいて、上記各部に制御信号等を出力して、熱処理装置 1 の各部を制御する。

【 0 0 3 1 】

次に、以上のように構成された熱処理装置 1 を用いたシリコン窒化膜の形成方法について、図 2 に示すレシピ（タイムシーケンス）を参照して説明する。なお、以下の説明において、熱処理装置 1 を構成する各部の動作は、制御部 2 1 によりコントロールされている。

【 0 0 3 2 】

まず、ボートエレベータ 8 により蓋体 7 が下げられた状態で、半導体ウエハ 1 0 が収容されたウエハボート 9 を蓋体 7 上に載置する。次に、パージガス供給管

15から反応管2内に所定量の窒素ガスを供給し、ポートエレベータ8により蓋体7を上昇させ、ウエハポート9（半導体ウエハ10）を反応管2内にロードする。これにより、半導体ウエハ10を反応管2の内管3内に収容するとともに、反応管2を密閉する（ロード工程）。

【0033】

また、排気管用ヒータ20により、排気管16及びバルブ17をヘキサクロロジシランの重合体が気化可能な温度、例えば、190℃～200℃に加熱する。これは、これらの温度を190℃より低くするとヘキサクロロジシランの重合体が昇華（この場合、気相から固相への状態変化）し、排気管16等に付着するおそれがあるためである。また、200℃より高くすると、例えば、バルブ17内のリングの熱劣化等を考慮しなければならないことから、排気管16等の温度を190℃～200℃とすることが好ましい。

【0034】

反応管2を密閉した後、バルブ17の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動させて反応管2内のガスを排出し、減圧を開始する。具体的には、パージガス供給管15から反応管2内に所定量の窒素ガスを供給するとともに、バルブ17の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動させて、反応管2内のガスを排出する。反応管2内のガスの排出は、反応管2内の圧力が常圧から所定の圧力、例えば13.3Pa～266Pa（0.1Torr～2Torr）になるまで行う。

【0035】

また、昇温用ヒータ12により、反応管2内をヘキサクロロジシランが熱分解可能な温度、例えば、550℃～650℃に加熱する。そして、この減圧及び加熱操作を、反応管2が所定の圧力及び温度で安定するまで行う（安定化工程）。

【0036】

反応管2が所定の圧力及び温度で安定すると、パージガス供給管15からの窒素ガスの供給を停止する。そして、処理ガス導入管13からヘキサクロロジシランを所定量、例えば、0.3リットル/min、アンモニアを所定量、例えば、0.9リットル/minを内管3内に導入する。

【0037】

内管 3 内に導入されたヘキサクロロジシラン及びアンモニアは、反応管 2 内の熱により熱分解反応が起こり、半導体ウエハ 10 の表面にシリコン窒化膜 (Si_3N_4 膜) が形成される (成膜工程)。

【0038】

ところで、ヘキサクロロジシランが熱分解されると同時に、ヘキサクロロジシランが高分子化 (重合) されて、ヘキサクロロジシランの重合体である塩化シランポリマーを生成する。そして、生成された塩化シランポリマーを含む排ガスが反応管 2 から排出口 14 を介して排気管 16 に排出される。

【0039】

ここで、排気管 16 及びバルブ 17 が塩化シランポリマーが気化可能な温度に加熱されているので、排気管 16 内に排出された塩化シランポリマーが昇華しなくなる。このため、塩化シランポリマーは、排気管 16 及びバルブ 17 に付着せず、トラップ 18 内に供給される。そして、トラップ 18 により排ガスから塩化シランポリマーが除去される。このように、排気管 16 等に塩化シランポリマーが付着するのを防止することができる。このため、メンテナンス作業において、排気管 16 を分解洗浄する際に、排気管 16 からの塩酸ガスの発生を防止することができる。

【0040】

また、ヘキサクロロジシランとアンモニアとの反応により生成される反応生成物は主に塩化アンモニウム (NH_4Cl) である。排気管 16 及びバルブ 17 は $190^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱されており、 NH_4Cl は排気管 16 等に付着せず、トラップ 18 で排出される。そして、 NH_4Cl はトラップ 18 内で冷却され、排ガスから析出、除去される。

【0041】

半導体ウエハ 10 の表面に所定厚のシリコン窒化膜が形成されると、処理ガス導入管 13 からのヘキサクロロジシラン及びアンモニアの供給を停止する。そして、バルブ 17 の開度を制御しつつ、真空ポンプ 19 を駆動させて、反応管 2 内のガスを排出した後、パージガス供給管 15 から所定量の窒素ガスを供給して、反応管 2 内のガスを排気管 16 に排出する (パージ工程)。なお、反応管 2 内の

ガスを確実に排出するために、反応管 2 内のガスの排出及び窒素ガスの供給を複数回繰り返すことが好ましい。

【 0 0 4 2 】

最後に、パージガス供給管 1 5 から所定量の窒素ガスを供給して、反応管 2 内を常圧に戻し、ウェハポート 9（半導体ウェハ 1 0）を反応管 2 からアンロードする（アンロード工程）。

【 0 0 4 3 】

以上説明したように、本実施の形態によれば、排気管 1 6 及びバルブ 1 7 が塩化シランポリマーが気化可能な温度に加熱されているので、排気管 1 6 等に塩化シランポリマーが付着するのを防止することができる。このため、排気管 1 6 を分解洗浄する際に、排気管 1 6 からの塩酸ガスの発生を防止することができる。

【 0 0 4 4 】

（第 2 の実施の形態）

第 2 の実施の形態では、シリコン窒化膜形成装置の洗浄方法を、第 1 の実施の形態の熱処理装置 1 を用いて、半導体ウェハ 1 0 上にシリコン窒化膜を形成する成膜処理の後、熱処理装置 1 を洗浄する洗浄処理を行う場合について、図 3 に示すレシピを参照して説明する。本実施の形態では、排気管 1 6 及びバルブ 1 7 の温度を 1 5 0 °C とした場合を除いて、第 1 の実施の形態と同様の条件で成膜処理を行っている。

【 0 0 4 5 】

まず、成膜処理について簡単に説明する。

パージガス供給管 1 5 から反応管 2 内に所定量の窒素ガスを供給し、半導体ウェハ 1 0 が収容されたウェハポート 9 を反応管 2 内にロードする（ロード工程）。

【 0 0 4 6 】

また、排気管用ヒータ 2 0 により、排気管 1 6 及びバルブ 1 7 を 1 0 0 °C 以上、例えば 1 5 0 °C に加熱する。これは、1 0 0 °C より低くすると、ヘキサクロロジシランの重合体が昇華しやすくなり、排気管 1 6 等に着付しやすくなるためである。

【0047】

次に、パージガス供給管15から反応管2内に所定量の窒素ガスを供給するとともに反応管2内のガスを排出し、反応管2内の圧力を所定の圧力、例えば13.3 Pa \sim 266 Pa (0.1 Torr \sim 2 Torr) に維持する。また、昇温用ヒータ12により、反応管2内をヘキサクロロジシランが熱分解可能な温度、例えば、550 $^{\circ}$ C \sim 650 $^{\circ}$ Cに加熱する。そして、この減圧及び加熱操作を、反応管2が所定の圧力及び温度で安定するまで行う（安定化工程）。

【0048】

反応管2が所定の圧力及び温度で安定すると、パージガス供給管15からの窒素ガスの供給を停止する。そして、処理ガス導入管13からヘキサクロロジシランを所定量、例えば、0.3リットル/min、アンモニアを所定量、例えば、0.9リットル/minを内管3内に導入する。内管3内に導入されたヘキサクロロジシラン及びアンモニアは、反応管2内の熱により熱分解反応が起こり、半導体ウエハ10の表面にシリコン窒化膜（Si₃N₄膜）が形成される（成膜工程）。

【0049】

また、ヘキサクロロジシランが熱分解されると同時に生成される塩化シランポリマーは、排ガスとして、反応管2から排出口14を介して排気管16に排出される。ここで、排気管16及びバルブ17が150 $^{\circ}$ Cに加熱されているので、排気管16内に排出された塩化シランポリマーは昇華しにくくなる。このため、塩化シランポリマーは、排気管16及びバルブ17に付着しにくくなる。ただし、完全に付着させないことはできず、排気管16及びバルブ17に、多少の塩化シランポリマーが付着することは避けられない。

【0050】

半導体ウエハ10の表面に所定厚のシリコン窒化膜が形成されると、処理ガス導入管13からのヘキサクロロジシラン及びアンモニアの供給を停止する。そして、反応管2内のガスを排出した後、パージガス供給管15から所定量の窒素ガスを供給して、反応管2内のガスを排気管16に排出する（パージ工程）。

【0051】

次に、パージガス供給管 1 5 から所定量の窒素ガスを供給して、反応管 2 内を常圧に戻し、ウェハボート 9（半導体ウェハ 1 0）を反応管 2 からアンロードする（アンロード工程）。

【 0 0 5 2 】

以上のような成膜処理を複数回行うと、排気管 1 6 等に塩化シランポリマーを含む反応生成物が付着する。そして、所定の反応生成物が付着すると、熱処理装置 1 の洗浄処理が行われる。以下、洗浄処理について説明する。

【 0 0 5 3 】

まず、パージガス供給管 1 5 から反応管 2 内に所定量の不活性ガス、例えば窒素ガスを供給し、反応管 2 内に密封する。次に、パージガス供給管 1 5 から反応管 2 内に所定量の窒素ガスを供給するとともに反応管 2 内のガスを排出し、反応管 2 をほぼ真空状態に維持する。また、昇温用ヒータ 1 2 により、反応管 2 内を、例えば、5 0 0 ℃～9 0 0 ℃に加熱する（洗浄準備工程）。この 5 0 0 ℃はヘキサクロロジシランが熱分解可能な温度であり、9 0 0 ℃はヘキサクロロジシランが完全に熱分解する温度である。

【 0 0 5 4 】

ここで、反応管 2 内の温度を 9 0 0 ℃より高くすることも可能であるが、9 0 0 ℃でヘキサクロロジシランが完全に熱分解し、また、反応管 2 内の温度を 9 0 0 ℃より高くすると、例えば、反応管 2 内のオリングの熱劣化等を考慮しなければならないことから、反応管 2 の温度は 5 0 0 ℃～9 0 0 ℃とすることが好ましい。また、反応管 2 内の温度を 8 0 0 ℃にすることにより、ヘキサクロロジシランがほぼ熱分解することから、反応管 2 の温度は 8 0 0 ℃～9 0 0 ℃とすることがさらに好ましい。

【 0 0 5 5 】

また、排気管用ヒータ 2 0 により、排気管 1 6 及びバルブ 1 7 は 1 5 0 ℃に加熱されている。排気管 1 6 等の温度は、ヘキサクロロジシランの重合体が昇華しにくくなるように、1 0 0 ℃以上に加熱することが好ましく、本実施の形態では、成膜処理と同様に 1 5 0 ℃に加熱している。

【 0 0 5 6 】

次に、パージガス供給管15から反応管2内に所定量の不活性ガス、例えば窒素ガスを供給し、反応管2内及びこの反応管2を介して排気管16内を窒素ガスでパージする（高温 N_2 パージ工程）。高温 N_2 パージ工程では、次の NH_3 パージ工程で塩化シランポリマーを除去しやすい状態（アンモニアと反応しやすい状態）にする熱処理が行われる。

【0057】

続いて、反応管2（排気管16）内の圧力を所定の圧力、例えば13.3Pa～15960Pa（0.1Torr～120Torr）に維持する。排気管16内の圧力が高くなると、排気管16内を流れるガスの排気管16内での滞留時間が長くなることから、反応管2（排気管16）内の圧力を、例えば13300Pa～15960Pa（100Torr～120Torr）のように高くすることが好ましい。

【0058】

また、パージガス供給管15からの窒素ガスの供給を停止し、処理ガス導入管13からアンモニアを所定量、例えば、2リットル/minを内管3内に導入して、反応管2内及びこの反応管2を介して排気管16内をアンモニアでパージする（ NH_3 パージ工程）。 NH_3 パージ工程では、塩化シランポリマーとアンモニアとを反応させて、排気管16等に存在する塩化シランポリマーの除去が行われる。ここで、排気管用ヒータ20により、排気管16及びバルブ17は150℃に加熱されているので、塩化シランポリマーとアンモニアとの反応が促進される。

【0059】

次に、反応管2をほぼ真空状態に維持するとともに、反応管2内及び排気管16等の温度を室温に冷却する。また、処理ガス導入管13からのアンモニアの供給を停止する。そして、パージガス供給管15から反応管2内に所定量の窒素ガスを供給し、反応管2内及びこの反応管2を介して排気管16内を窒素ガスでパージする（低温 N_2 パージ工程）。低温 N_2 パージ工程では、排気管16等から NH_3 パージ工程で用いられたアンモニアの除去が行われる。

【0060】

最後に、パージガス供給管15から窒素ガスを供給し、反応管2内の圧力を常圧に戻す（常圧復帰工程）。そして、熱処理装置1から排気管16等の部品を分解して洗浄する分解洗浄が行われる。分解洗浄は、排気管16の接続部16bを取り外して排気管16を分解し、パイプ16a、接続部16b等の排気系を、例えばフッ化水素（HF）酸溶液を用いて洗浄する。

【0061】

次に、以上のような洗浄処理の効果を確認するため、排気管16の5カ所、（a）排出口14近傍、（b）排出口14とバルブ17との中間、（c）バルブ17直前、（d）トラップ18直後、（e）真空ポンプ19直前について、成膜処理直後、高温 N_2 パージ工程後、 NH_3 パージ工程後、低温 N_2 パージ工程後の塩酸の濃度及びアンモニアの濃度を測定した。この測定は排気管16の所定の位置にガス検知器を差し込んで行った。図4に塩酸の濃度を示し、図5にアンモニアの濃度を示す。

【0062】

図4に示すように、低温 N_2 パージ工程後では、排気管16のいずれの位置からも塩酸は検知されなかった。これは、 NH_3 パージ工程により、塩化シランポリマーがアンモニアと反応して、排気管16内の塩化シランポリマーが除去されたためである。

【0063】

また、図5に示すように、低温 N_2 パージ工程後では、排気管16のいずれの位置からもアンモニアは検知されなかった。これは、低温 N_2 パージ工程により、排気管16内のアンモニアが除去されたためである。

【0064】

なお、洗浄処理を行った排気管16を分解した際に塩酸の濃度を測定したところ、排気管16から塩酸は検出されず、排気管16を分解する際に塩酸が発生しないことが確認できた。このため、洗浄処理により、排気管16に付着した塩化シランポリマーを除去できることが確認できた。

【0065】

以上説明したように、本実施の形態によれば、反応管2内を $500^{\circ}C \sim 900$

℃に加熱するとともに、排気管16内をアンモニアでパージしているので、排気管16等に付着した塩化シランポリマーを除去することができる。

【0066】

本実施の形態によれば、 NH_3 パージ工程前に、高温 N_2 パージ工程を行っているので、排気管16等に付着した塩化シランポリマーを除去しやすくなる。

【0067】

本実施の形態によれば、 NH_3 パージ工程後に、低温 N_2 パージ工程を行っているので、 NH_3 パージ工程で用いられ、排気管16内に残存するアンモニアを除去することができる。

【0068】

なお、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、例えば以下の場合であってもよい。

【0069】

第1の実施の形態では、排気管16等を $190^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱した場合を例に本発明を説明したが、排気管16等をヘキサクロロジシランの重合体（塩化シランポリマー）が気化可能な温度に加熱すればよく、排気管16等を 200°C より高い温度に加熱してもよい。この場合、排気管16内に配置された部品が熱劣化しないように、これらの部品には耐熱性に優れた部品を用いることが好ましい。

【0070】

第2の実施の形態では、 NH_3 パージ工程前に、高温 N_2 パージ工程を行った場合を例に本発明を説明したが、高温 N_2 パージ工程を行わなくともよい。この場合にも、 NH_3 パージ工程により排気管16等に付着した塩化シランポリマーを除去することができる。ただし、排気管16等に付着した塩化シランポリマーを完全に除去するために、 NH_3 パージ工程での反応管2の温度を高くしたり、 NH_3 パージ時間を長くしたりすることが好ましい。

【0071】

第2の実施の形態では、 NH_3 パージ工程後に、低温 N_2 パージ工程を行った場合を例に本発明を説明したが、低温 N_2 パージ工程を行わなくともよい。この

場合にも、排気管 16 等に付着した塩化シランポリマーを除去することができる。また、低温 N_2 パージ工程での排気管 16 及びバルブ 17 の温度を NH_3 パージ工程と同様に $150^{\circ}C$ に加熱してもよい。この場合、排気管 16 内に残存するアンモニアをさらに除去することができる。

【0072】

第 2 の実施の形態では、 NH_3 パージ工程において、排気管 16 等を $150^{\circ}C$ に加熱した場合を例に本発明を説明したが、排気管 16 等を加熱しなくともよい。この場合にも、 NH_3 パージ工程により排気管 16 等に付着した塩化シランポリマーを除去することができる。

【0073】

第 1 の実施の形態において、処理ガス導入管 13 におけるマニホール 5 の外側に位置する箇所に加熱器を配設し、加熱器からの加熱により熱分解されたヘキサクロロジシランを反応管 2 内に供給してもよい。この場合、ヘキサクロロジシランを完全に分解した状態で反応管 2 内に供給することができる。

【0074】

本実施の形態では、シリコン窒化膜の形成装置について、反応管 2 が内管 3 と外管 4 とから構成された二重管構造のバッチ式縦型熱処理装置の場合を例に本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、単管構造等の被処理体にシリコン窒化膜を形成する各種の処理装置に適用することが可能である。また、被処理体は半導体ウェハ 10 に限定されるものではなく、例えば LCD 用のガラス基板等にも適用することができる。

【0075】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、排気系にヘキサクロロジシランの重合体を付着させずに、被処理体にシリコン窒化膜を形成することができる。また、本発明によれば、排気系に付着したヘキサクロロジシランの重合体を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態の熱処理装置の概略図である。

【図 2】

第 1 の実施の形態のシリコン窒化膜の形成方法を説明するためのレシピを示した図である。

【図 3】

第 2 の実施の形態のシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法を説明するためのレシピを示した図である。

【図 4】

第 2 の実施の形態の各工程後の塩酸の濃度を示したグラフである。

【図 5】

第 2 の実施の形態の各工程後のアンモニアの濃度を示したグラフである。

【図 6】

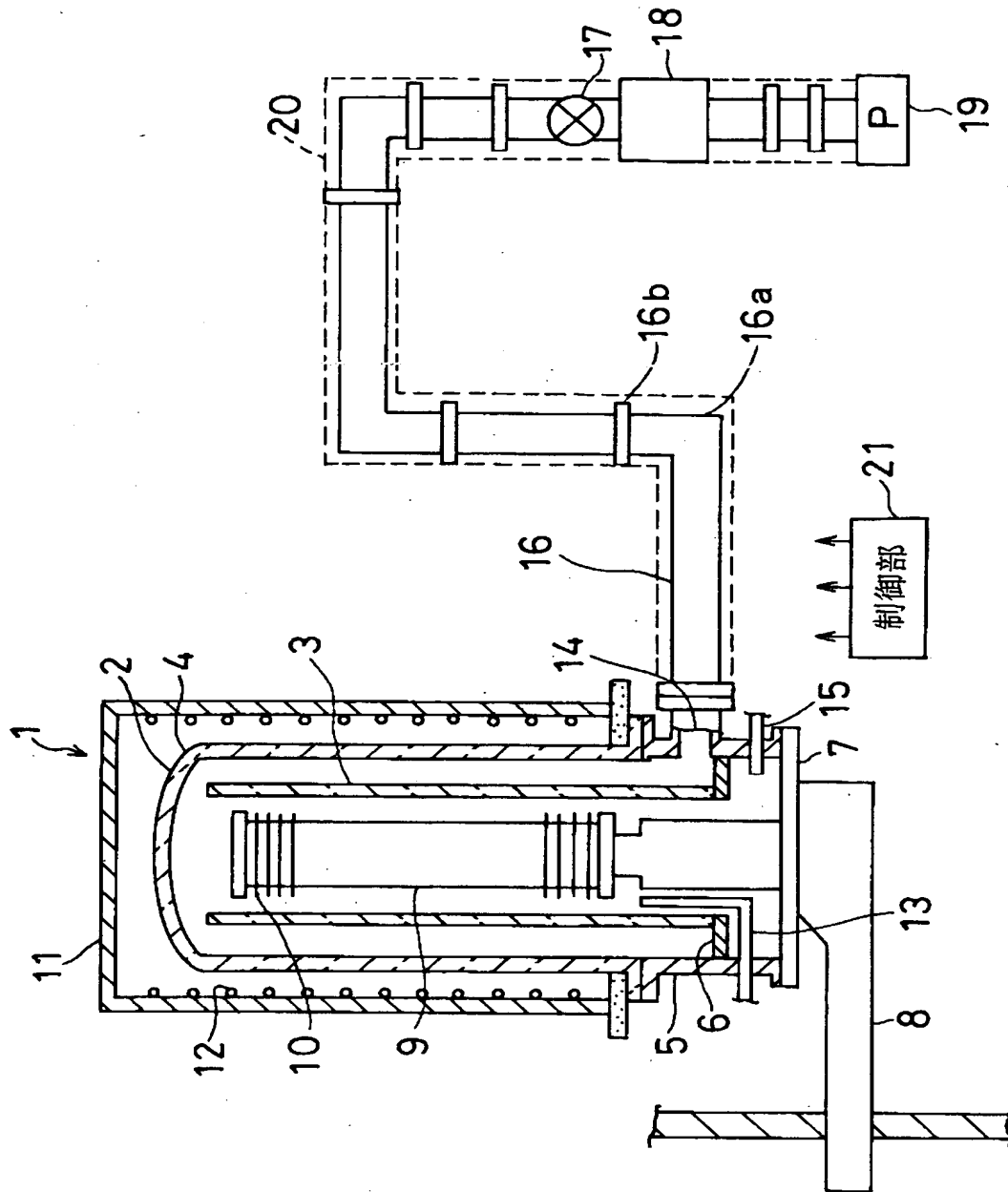
従来の熱処理装置の概略図である。

【符号の説明】

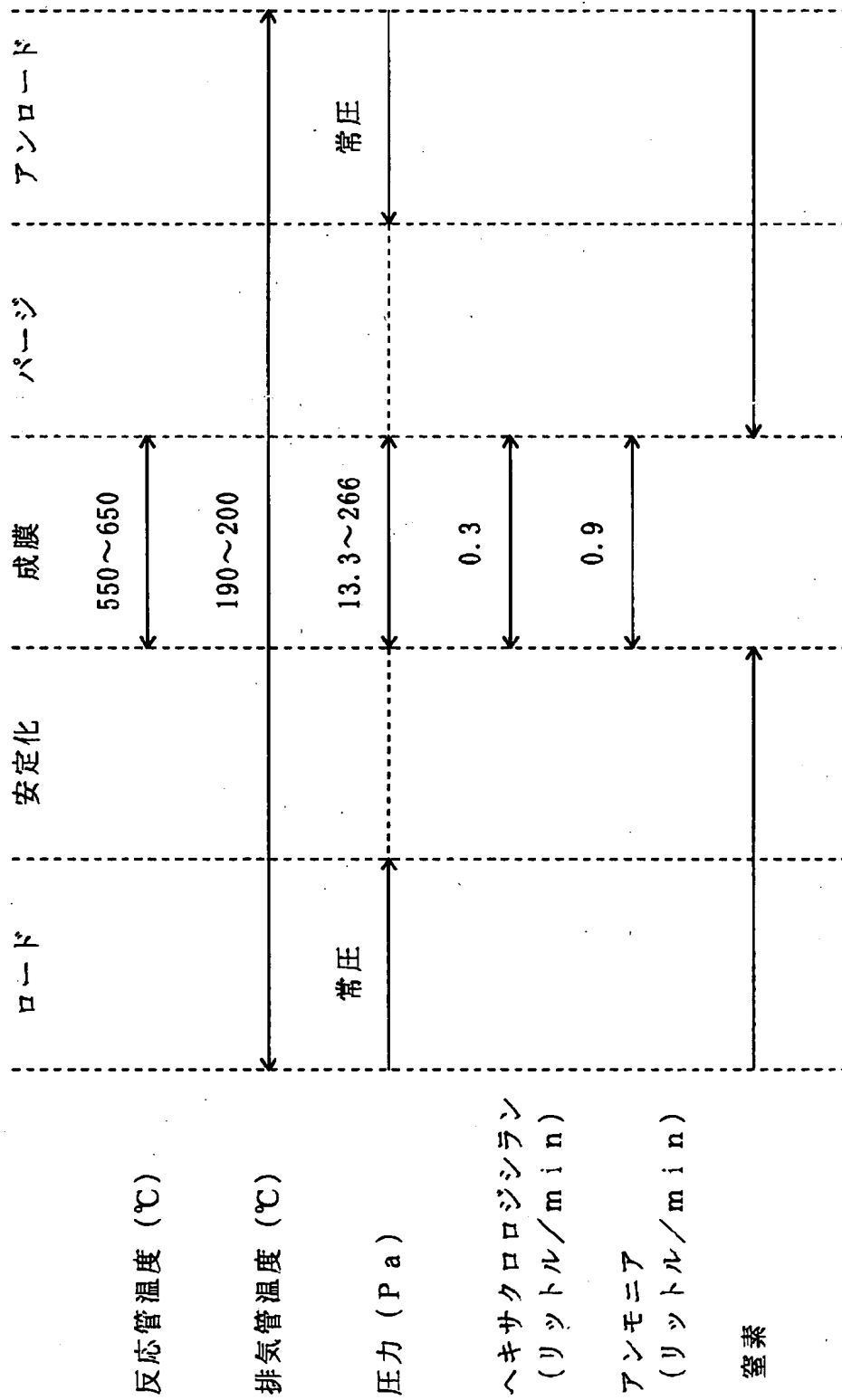
- 1 熱処理装置
- 2 反応管
- 3 内管
- 4 外管
- 10 半導体ウエハ
- 12 昇温用ヒータ
- 13 処理ガス導入管
- 14 排出口
- 15 パージガス供給管
- 16 排気管
- 17 バルブ
- 19 真空ポンプ
- 20 排気管用ヒータ
- 21 制御部

【書類名】 図面

【図 1】



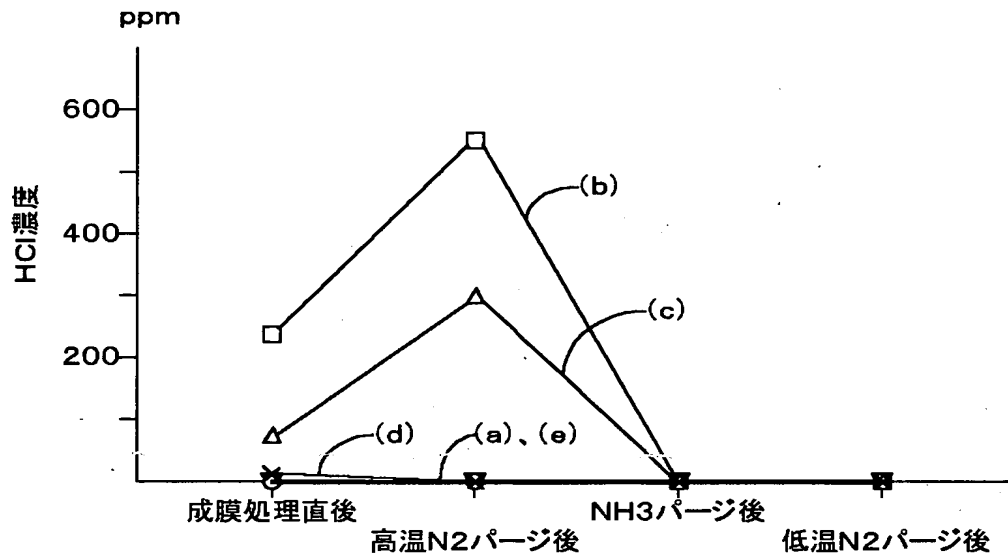
【図 2】



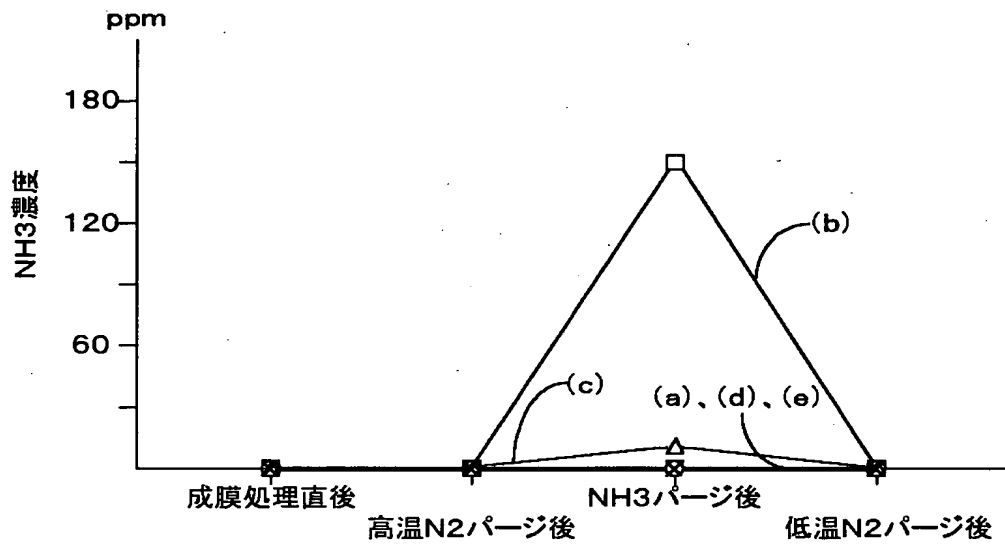
【図 3】



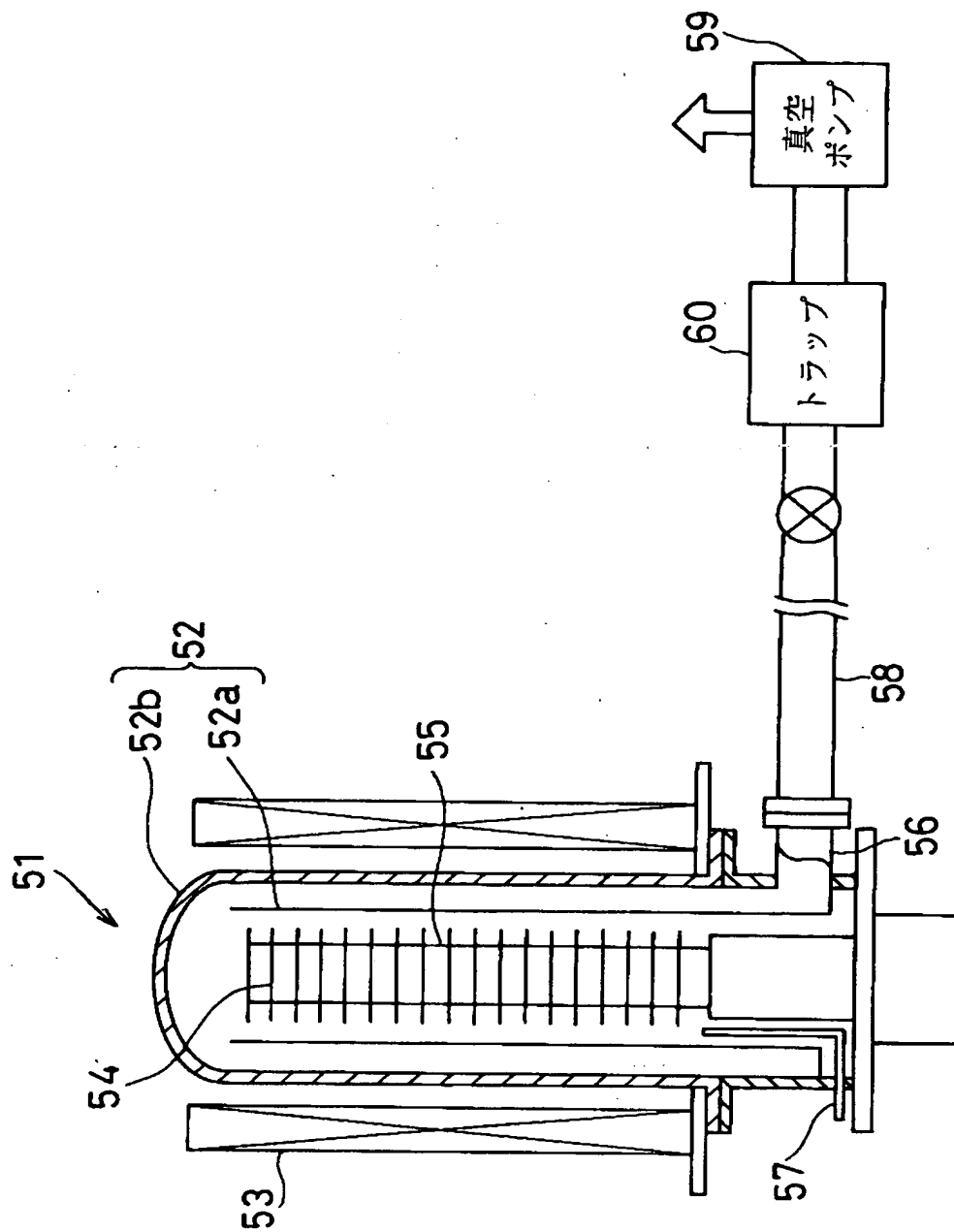
【図 4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 排気系に付着したヘキサクロロジシランの重合体を除去するシリコン窒化膜形成装置の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 熱処理装置 1 はヘキサクロロジシラン及びアンモニアを供給して半導体ウエハ 1 0 にシリコン窒化膜を形成する反応管 2 と、反応管 2 に接続された排気管 1 6 とを備えている。そして、排気管 1 6 を分解して洗浄する分解洗浄処理前に、昇温用ヒータ 1 2 により反応管 2 を 5 0 0 ℃ ～ 9 0 0 ℃ に加熱し、処理ガス導入管 1 3 から反応管 2 にアンモニアを供給する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219967]

1. 変更年月日	1994年 9月 5日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂5丁目3番6号
氏 名	東京エレクトロン株式会社